

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 42 158 A 1**

⑤ Int. Cl. 8:  
**C 08 L 83/08**  
C 08 K 9/06  
// C 08 K 3/34, 3/38,  
C 08 J 3/24, C 08 K 5:14

⑳ Aktenzeichen: P 44 42 158.3  
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 94  
㉒ Offenlegungstag: 1. 6. 95

DE 44 42 158 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
30.11.93 US 159973

⑦① Anmelder:  
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑦④ Vertreter:  
Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514  
Laudenbach

⑦② Erfinder:  
Evans, Edwin Robert, Clifton Park, N.Y., US; Doin,  
James Edward, Hoosick Falls, N.Y., US

⑤④ **Hitzehärtbare Siliconkautschuk-Zusammensetzung und Verfahren zum Herstellen**

⑤⑦ Diese Erfindung bezieht sich auf Silicon- und Fluorsiliconkautschuk-Zusammensetzungen mit funktionellen Vinylendgruppen und oberflächenmodifizierten Mineral-Füllstoffen, die reaktionsfähige Gruppen in der Oberflächenmodifikation aufweisen, derart, daß der Mineral-Füllstoff in die Polymermatrix der hitzehärtbaren Kautschuk-Zusammensetzung vulkanisiert oder chemisch gebunden ist, wodurch hitzehärtbare Kautschuke geschaffen werden, die verbesserte Eigenschaften hinsichtlich bleibender Verformung, Quellung und Hitzealterung aufweisen.

DE 44 42 158 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Diese Erfindung bezieht sich auf Silicon- und Fluorsilikonkautschuk-Zusammensetzungen, die endständige funktionelle Vinylgruppen und einen oberflächenmodifizierten Mineralfüllstoff aufweisen, der reaktionsfähige Gruppierungen in der Oberflächenmodifikation hat, derart, daß der Mineralfüllstoff in die Polymermatrix der hitzehärtbaren Kautschuk-Zusammensetzung vernetzt oder chemisch gebunden ist.

## Hintergrund der Erfindung

10 Hitzegehärtete Kautschuke sind brauchbar bei der Herstellung solcher Gegenstände, wie elektrische Verbindungsstücke, geformte Silikonkautschuk-Einsätze, Rohre, Schläuche, Folien, Dichtungen und ähnliches. Solche Gegenstände werden häufig bei Anwendungen eingesetzt, bei denen sie hohen Temperaturen ausgesetzt sind, wie sie in der Automobil- und Luftfahrt-Industrie vorkommen könnten. Formgegenstände, die aus hitzegehärteten Kautschuken hergestellt sind, leiden an dem Nachteil, daß sie bei erhöhten Temperaturen schrumpfen. Eine solche Schrumpfung macht den Gegenstand im allgemeinen ungeeignet für einen fortgesetzten Gebrauch, insbesondere in einer Umgebung, in der eine erhöhte Temperatur herrscht. Es ist daher erwünscht, eine hitzegehärtete Kautschuk-Zusammensetzung zu schaffen, die einer Schrumpfung bei erhöhten Temperaturen besser widersteht.

Es ist auch erwünscht, eine hitzegehärtete Kautschuk-Zusammensetzung zu schaffen, die der Schrumpfung bei erhöhten Temperaturen besser widersteht und auch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Quellen durch Lösungsmittel und eine verbesserte Elastizität aufweist.

15 Hitzegehärtete Silicon- und Silikonkautschuk-Zusammensetzungen haben eine gute Verarbeitbarkeit und eine verbesserte Beständigkeit gegen Durchlässigkeit von Dampf und Flüssigkeit für verschiedene Lösungsmittel. Solche Materialien finden daher z. B. Anwendung in Automobil-Dichtungen und in Diaphragmen. Hitzegehärtete Silicon- oder Fluorsilikon-Kautschuk-Zusammensetzungen haben ein angemessenes Profil physikalischer Eigenschaften. Während hitzegehärtete Silikonkautschuk-Zusammensetzungen eine gute Dehnung und Härte aufweisen, ist es erwünscht, andere physikalische Eigenschaften, wie die bleibende Verformung, Zugfestigkeit und Elastizität zu verbessern. Verbesserungen in diesen Eigenschaften treten teilweise als ein Ergebnis der Art reaktionsfähiger Gruppen in der Zusammensetzung des Silikonkautschukes auf. Typischerweise werden die Zusammensetzungen mit verschiedenen Füllstoffen gestreckt, um eine Verbesserung im Profil der physikalischen Eigenschaften des Verbundmaterials, der Verarbeitbarkeit zu erzielen oder die Kosten zu verringern.

20 Der Einsatz funktioneller Vinylgruppen innerhalb der Struktur des hitzehärtbaren Kautschukes verleiht einen höheren Härtegrad, gemessen mittels einem Monsanto-Rheometer, dies aber auf Kosten einer geringeren Dehnung. Im Falle von Fluorsilikonkautschuk-Zusammensetzungen wird das Problem der geringeren Härtegeschwindigkeiten der sterischen Sperrigkeit der Perfluoralkylgruppen in den Fluorsilikon-Zusammensetzungen zugeschrieben. Dies wird durch den Einsatz von Vinylgruppen überwunden oder ausgeglichen, die in dem Molekül im Abstand von den Auswirkungen der sterischen Hinderung angeordnet sind und dadurch den Härtegradzustand verbessern. Mit steigender Anzahl der Vinylgruppen erhöhen jedoch nur Temperaturerhöhungen die Härtegeschwindigkeit.

25 Eine kürzliche Feststellung bietet jedoch eine Verbesserung hinsichtlich hitzehärtbaren Fluorsilikonkautschuk-Zusammensetzungen. Die US-PS 4,960,811 lehrt, daß der Einbau von Vinylgruppen entlang der Siliconpolymerkette sowie die Anwesenheit einiger Vinylgruppen an den Enden der Polymerkette, die sich von den massigen Perfluoralkylgruppen entfernt befinden, einen höheren Härtegradzustand im gehärteten Kautschuk ergeben.

30 Thermoplastische Polymere finden zunehmend Anwendungen als Struktur- bzw. Baumaterialien. Selbst haben die thermoplastischen Polymere keine erwünschten physikalischen Eigenschaften. Werden sie als Baumaterialien eingesetzt, ist es übliche Praxis, eine Menge an Füllstoff einzuarbeiten, wie ein natürliches oder synthetisches Mineral, entweder als teilchenförmige Flocken oder als Fasern, um dem thermoplastischen Polymer Starrheit und Festigkeit zu verleihen. Um dies zu bewerkstelligen, wurde im Stand der Technik erkannt, daß die Teilchen des teilchenförmigen Füllstoffes ein hohes Aspektverhältnis und einen hohen Härtegrad aufweisen müssen, um eine wirksame Verstärkung zu bilden. Werden Füllstoffe, wie Glimmer, hinsichtlich der Größe vermindert, dann verringert sich das Aspektverhältnis des Füllstoffmaterials, was zu einem Verlust in der geringen Verformbarkeit des gefüllten Verbundstoffes führt, ein Merkmal, das durch das Einarbeiten des Füllstoffes hervorgebracht wird, z. B. US-PS 4,806,586. Diese PS lehrt, daß beim Verringern der Größe des Füllstoffes sorgfältig darauf geachtet werden muß, ein hohes Aspektverhältnis der Füllstoffteilchen aufrechtzuerhalten.

35 Der Gebrauch gefüllter thermoplastischer Polymerer für strukturelle Zwecke, wie von Styrol-Butadien-Kautschuken und ähnlichen, wurde gefördert durch die Behandlung der Füllstoffmaterialien mit einer sehr dünnen Schicht aus gewissen organischen Verbindungen. Wie in der US-PS 4,425,384 gelehrt, sind die organischen Verbindungen, die die Oberflächenbehandlungsmittel umfassen, an einem Ende reaktionsfähig derart, daß sie sich in einer kovalenten Weise mit der Oberfläche des Füllstoffes verbinden, und das andere Ende des Oberflächenbehandlungsmoleküls ist derart, daß aufgrund seiner Ähnlichkeit mit dem verstärkten Polymer das polymerähnliche Ende der Oberflächen behandelnden Gruppierung mit dem verstärkten Polymer in Wechselwirkung tritt, "als wäre das Segment Teil des Polymers". Wie in der letztgenannten US-PS gelehrt, muß die Oberflächen behandelnde Gruppierung oder organische Verbindung ein "Sauerstoff-reaktionsfähiges" Ende

aufweisen, um sich mit der Oberfläche des Füllstoffes chemisch zu verbinden. Während die letztgenannte US-PS das chemische Verbinden der Oberflächen behandelnden Gruppierung mit der Oberfläche eines Füllstoffmaterials lehrt, sind die anderen Abschnitte der Molekülstruktur der Oberflächenbehandlungsmittel dieser US-PS einfach polymerartig derart, daß sie mit dem durch den Oberflächen behandelten Füllstoff verstärkten Polymer in Wechselwirkung treten. Während nach der US-PS 4.425.384 die Oberfläche durch das Oberflächen-Behandlungsmittel chemisch modifiziert sein mag, ist das Oberflächen-Behandlungsmittel zu einer chemischen Reaktion oder zu einem Vernetzen mit dem verstärkten Polymer nicht in der Lage.

Beim Einarbeiten eines Füllstoffes in eine hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung, die statt starr oder halbstarr flexibel ist, wurde festgestellt, daß Füllstoffe mit hohem Aspektverhältnis in Kautschuk-Zusammensetzungen allgemein eine Tendenz haben, die Polymermatrix, die den Kautschuk umfaßt, zu schneiden, wenn der Kautschuk gebogen wird, da das Füllstoffmaterial typischerweise weniger flexibel ist als der Kautschuk. Das Biegen von Kautschuk-Zusammensetzungen, die mit Füllstoffen hohen Aspektverhältnisses gefüllt sind, führt daher zu einer mechanischen Verschlechterung der Integrität des Verbundstoffes. Wenn Materialien mit einem hohen Grad von Starrheit hergestellt werden sollen, ist der Einsatz von Füllstoffen mit hohen Aspektverhältnissen bevorzugt. Ist im Gegensatz dazu Flexibilität eine Anforderung, dann würden Füllstoffe mit geringem Aspektverhältnis bevorzugt. Mit diesen Richtlinien kann der Bereich der Anforderungen hinsichtlich des Aspektverhältnisses des Füllstoffes und des Endgebrauches des gefüllten polymeren Verbundstoffes in Beziehung gesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, daß ein Füllstoffsystem, bei dem der Füllstoff chemisch in die Polymermatrix gebunden werden kann, die der hitzegehärtete Kautschuk bildet, zu einem hitzegehärteten Silikonkautschuk führt, der hervorragende Eigenschaften gegenüber einem hitzegehärteten Silikonkautschuk aufweist, der einen vergleichbaren Füllstoff enthält, der jedoch nicht chemisch in das Polymer gebunden ist, das der hitzegehärtete Kautschuk bildet. Solche verbesserten oder hervorragenden Eigenschaften werden allgemein beobachtet als eine verbesserte Zugfestigkeit, Hitzealterungsbeständigkeit und Verbesserung hinsichtlich der bleibenden Verformung.

Die vorliegende Erfindung schafft somit ein Mittel zum Herstellen einer verbesserten hitzehärtbaren Silicon- oder Fluorsilikonkautschuk-Zusammensetzung mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Kohlenwasserstoffölen, mit verbesserter bleibender Verformung und verbesserten anderen physikalischen Eigenschaften. Die vorliegende Erfindung schafft weiter ein Mittel zum Herstellen von Gegenständen aus hitzehärtbaren Kautschuken, die durch Füllen mit Mineralfüllstoffen, die mit einem organofunktionellen Silan behandelt worden sind, verbessert sind.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Zusammensetzung für einen hitzehärtbaren Silikonkautschuk geschaffen, der einen aufgespaltenen Mineralfüllstoff, der mit einem organofunktionellen Silan behandelt ist und einen hitzehärtbaren Silicon- oder Fluorsilikonkautschuk umfaßt.

Die vorliegende Erfindung stellt eine Verbesserung gegenüber der US-Patentanmeldung Serial Nr. 07/865.546, eingereicht am 9. April 1992 dar, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird auch ein Verfahren zum Herstellen einer hitzehärtbaren Silicon- oder Fluorsilikonkautschuk-Zusammensetzung geschaffen, umfassend das Silicon oder Fluorsilicon und einen aufgespaltenen Mineralfüllstoff, der mit einem organofunktionellen Silan behandelt worden ist.

Weiter wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Gegenständen aus der hitzehärtbaren Silikonkautschuk-Zusammensetzung geschaffen, die einen mit einem organofunktionellen Silan behandelten aufgespaltenen Mineralfüllstoff umfaßt.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung ist auf eine hitzehärtbare Silicon- oder Fluorsilikonkautschuk-Zusammensetzung gerichtet, die unter Bildung von Kautschukprodukten härter ist, die eine verringerte Schrumpfung bei erhöhten Temperaturen, eine erhöhte Lösungsmittelbeständigkeit und andere verbesserte Eigenschaften aufweisen. Die verbesserten Eigenschaften des Produktes ergeben sich aus dem Einsatz eines neuen Füllstoffes, umfassend einen Mineralfüllstoff geringer Teilchengröße mit einem geringen Aspektverhältnis, im Gegensatz zu den allgemeinen Lehren des Standes der Technik, wobei dieser Mineralfüllstoff mit einem bi- oder multifunktionellen Oberflächenbehandlungsmittel behandelt worden ist, bei dem eine der funktionellen Gruppen mit den chemischen Merkmalen der Oberfläche des Mineralfüllstoffes reaktionsfähig ist und eine andere funktionelle Gruppe des Oberflächenbehandlungsmittels mit den chemischen Merkmalen des Silicon- oder Fluorsilicon-Kautschukes reaktionsfähig ist.

Die hitzehärtbare Zusammensetzung dieser Erfindung ist aus zwei Teilen zusammengesetzt, (1) dem Produkt, das durch Umsetzen der Komponenten der (A) bis (E) bei etwa 25 bis etwa 180°C erhalten ist und Teil (2), einem Härtungskatalysator. Vorzugsweise ein mono- oder diorgano-substituiertes Peroxid ist der Härtungskatalysator, doch können auch andere im Stand der Technik bekannte Katalysatoren eingesetzt werden, wie Pt-haltige Katalysatoren mit Hydrid-Flüssigkeiten, um die Härtung der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zu bewirken.

In Teil (1) der hitzehärtbaren Zusammensetzung dieser Erfindung beträgt die Gesamtmenge von (A) und (B) 100 Gew.-Teile. Die Menge von (A) liegt im Bereich von 93 bis etwa 98, vorzugsweise von etwa 94 bis etwa 97 und am bevorzugtesten etwa 95 bis 96 Gew.-Teile. Die Menge von (B) entspricht der von (A), so daß die Summe von (A) und (B) 100 Gew.-Teile beträgt.

Der oberflächenbehandelte Mineralfüllstoff (C) ist in Teil (1) in einer Menge im Bereich von etwa 1 bis etwa 40, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 20 und am bevorzugtesten von etwa 7 bis 15 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile von (A) und (B) vorhanden.

Ein verstärkender Siliciumdioxid-Füllstoff (D) ist einer Menge innerhalb des Bereiches von etwa 5 bis etwa 60, vorzugsweise von etwa 23 bis 29 und am bevorzugtesten von etwa 23 bis 25 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile von (A) und (B) vorhanden.

Die Menge des kondensierbaren Polydiorganosiloxans (E) hängt davon ab, ob behandelter oder unbehandelter Siliciumdioxid-Füllstoff in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt ist.

Teil (1) der hitzhärtbaren Zusammensetzung dieser Erfindung wird hergestellt durch Vermischen von (A) bis einschließlich (E) bei einer Temperatur im Bereich von etwa 25 bis etwa 180°C, typischerweise für eine Zeitdauer von etwa 1 bis etwa 4 Stunden.

Das Grundpolymer [Komponente (A)], das im Verfahren und der Zusammensetzung dieser Erfindung eingesetzt wird, ist ein Alkenylendgruppen und Silanolendgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan-Copolymer, umfassend Einheiten der Formel  $RR^1SiO$  und  $R^2_2SiO$ , worin R ein Alkyl- oder Fluoralkylrest ist und  $R^1$  und  $R^2$  jeweils einwertige Kohlenwasserstoffreste sind.

In (A) sind  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  jeweils entweder ein Alkyl- oder Fluoralkylrest, enthaltend 3 oder mehr, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatome und wenn die Reste  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  Fluoralkyl sind, ein oder mehr, vorzugsweise 1 bis 3 Fluoratome. Wenn die Reste Fluoralkyl sind, ist R eine substituierte Gruppe, wie  $-CH_2CH_2R^3$ , worin  $R^3$  Perfluoralkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, wie Perfluormethyl, Perfluorethyl, bis zu Perfluorhexyl und ähnlichen. Sind die Reste Fluoralkyl, dann ist der Rest R am bevorzugtesten 3,3,3-Trifluorpropyl,  $R^1$  und  $R^2$ .

Ist (A) ein Fluorsilicon, dann sind die  $RR^1SiO$ -Einheiten in einer Menge vorhanden, die genügt, um einen Gehalt an siliciumgebundenem Fluor von etwa 35 bis 37 Gew.-% zu schaffen. Das Verhältnis der Alkenylendgruppen zu den Silanolendgruppen beträgt von etwa 55 : 45 bis etwa 75 : 25. Der Alkenylgehalt an der Kette im Copolymer (A) beträgt etwa 0 bis etwa 0,06 Gew.-% von (A). Der Gesamtgehalt von an Silicium gebundenem Alkenyl des Copolymers beträgt etwa 0,05 bis etwa 0,09%. (A) hat eine Viskosität von etwa 1.000.000 bis etwa 300.000.000 mPa · s (Centipoise) bei 25°C.

Die Komponente (A) kann hergestellt werden durch Umsetzen eines Cyclotrisiloxans mit Organo- oder Fluororgano-Substituentengruppen, eines Vinylendgruppen aufweisenden Natriumsilanolats oder -fluorsilanolats und eines Kettenabbruchsmittels, das eine Mischung von Vinylendgruppen aufweisendem Silicon oder Fluorsilicon und Silanolendgruppen aufweisendem Silicon oder Fluorsilicon enthält. Das Vinylendgruppen aufweisende Natriumsilanolat oder -fluorsilanolat, das beim Herstellen von (A) benutzt wird, ist eine ein geringes Molekulargewicht aufweisende telomere Flüssigkeit, die sowohl Natriumsilanolat- und/oder Natriumfluorsilanolat- und Vinyltrimethylsiloxy-Endgruppen enthält. Diese Flüssigkeit wirkt als ein Katalysator für die Polymerisation des Cyclotrisiloxans zu Silicon-Homopolymeren und -flüssigkeiten. Das Vinylendgruppen aufweisende Silicon wird hergestellt durch basenkatalysierte Ringöffnung des cyclischen Silicontrimers in Gegenwart geeigneter Kettenmodifikatoren, z. B. Divinyltetramethylsiloxan und überschüssigem Natriumhydroxid. Die Base ist eine 4%-ige Lösung von vorher hergestelltem Silanolat oder Fluorsilanolat. Das bei der Herstellung von (A) eingesetzte Kettenmodifizierungsmittel kann eine Mischung sein, enthaltend 100 Gew.-Teile eines Vinylendgruppen aufweisenden Silicon- oder Fluorsilicon-Polydimethylsiloxan-Copolymers und von etwa 2,0 bis etwa 5,0 Gew.-Teile eines Silanolendgruppen aufweisenden Silicons oder Fluorsilicons.

Die bei dem Verfahren nach dieser Erfindung eingesetzte Komponente (B) wirkt als ein Vernetzer. Sie ist ein Alkenylendgruppen und Silanolendgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan-Copolymer, umfassend Einheiten der Formeln  $RR^1SiO$  und  $R^2_2SiO$ , worin  $R$ ,  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannte Bedeutung haben. Das Vinylpolymer (B) hat eine Viskosität von etwa 1.000.000 bis etwa 300.000.000 mPa · s (Centipoise) bei 25°C. Die Komponente (B) kann hergestellt werden durch Umsetzen eines Cyclotrisiloxans mit Organo- und/oder Fluororgano-Substituentengruppen, eines Vinylendgruppen aufweisenden Natriumsilanolats oder -fluorsilanolats, eines cyclischen Methylvinyltrimers und eines Vinylendgruppen aufweisenden Silicon- oder Fluorsilicon-Polydimethylsiloxan-Copolymers als Kettenabbruchsmittel.

Die Komponente (C) in der Zusammensetzung dieser Erfindung ist ein Kaliumaluminosilikat-Füllstoff, dessen Oberfläche durch Umsetzung mit einem organofunktionellen Silan aus der Gruppe substituierter Propyltrimethylsiloxane chemisch modifiziert worden ist, wobei die Propylgruppe endständig ist und der Substituent ausgewählt ist aus einem der folgenden: Vinyl-tris(2-methoxyethoxysilan), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan. Das Vinyl-tris(2-methoxyethoxysilan) ist bevorzugt.

Das Alkoxysilan reagiert anfänglich mit Wasser unter Hydrolyse der Alkoxygruppen mit der Folge, daß die resultierenden Silanole mit den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Kaliumaluminosilikats reagieren oder Wasserstoffbindungen bilden können. Die bevorzugten organofunktionellen Silane primären Interesses sind solche, die ungesättigte Stellen einführen können. Die bevorzugtesten sind die vinylhaltigen Verbindungen, da sie mit einer größeren Geschwindigkeit in der sich entwickelnden Matrix härten. Das Behandlungsniveau des Mineralfüllstoffes mit dem organofunktionellen Silan liegt im Bereich von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 3,00 Gew.-%, bevorzugter von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 1,50 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 1,00 Gew.-%.

Nach der Behandlung mit dem organofunktionellen Silan sollte der Kaliumaluminosilikat-Füllstoff eine Oberfläche im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 m<sup>2</sup>/g, bevorzugter von etwa 2 bis etwa 15 m<sup>2</sup>/g und am bevorzugtesten von etwa 3 bis etwa 10 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Der Kaliumaluminosilikat-Füllstoff hat einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 1,0 bis etwa 20,0, vorzugsweise von etwa 1,0 bis etwa 10,0 und am bevorzugtesten von etwa 1,0 bis etwa 5,0 µm und eine mittlere Teilchendicke im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 1,0, vorzugsweise von etwa 0,5 bis etwa 0,8 und am bevorzugtesten von etwa 0,45 bis etwa 0,55 µm.

Die Eigenschaften des oberflächenbehandelten Kaliumaluminosilikat-Füllstoffes sind für diese Erfindung sehr

wichtig. Ist die Teilchengröße zu groß, dann brechen die Teilchen aus dem Elastomer heraus, wenn es um einen Dorn gebogen wird. Füllstoffe großer Teilchengröße verstärken ein Elastomer nicht so wirksam, wie Füllstoffe kleiner Teilchengröße, da die letzteren eine größere äußere Oberfläche aufweisen.

In einer ähnlichen Weise ist auch die mittlere Teilchengröße des Aluminosilikat-Füllstoffes für diese Erfindung kritisch. Ist die mittlere Teilchengröße zu groß, dann sind die Durchlässigkeit und die Quelleigenschaften des fertig gehärteten Produktes größer, da die Plättchen unter einer angewendeten Kraft sich nicht vollständig ausrichten und überlappen können.

Die tatsächliche Menge des in der Zusammensetzung eingesetzten Füllstoffes ist auch kritisch, weil es bei Einsatz einer ungenügenden Füllstoffmenge eine zu starke Schrumpfung im fertig gehärteten Produkt gibt. Wird zu wenig Füllstoff eingesetzt, dann ergibt sich eine geringere Verstärkung und folglich ein schlechteres Profil physikalischer Eigenschaften. Das Kaliumaluminosilikat (C) hat die Formel  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  oder  $KAl_2(AlSi_3O_{10})F_2$ . Der bevorzugteste Kaliumaluminosilikat-Füllstoff zum Einsatz hier ist Kaliumglimmer (auch als Muscovit bekannt), der die Formel  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  hat, der ein natürliches wasserhaltiges Kaliumaluminosilikat der Glimmergruppe ist.

Die in den Zusammensetzungen in dieser Erfindung einzusetzenden Kaliumaluminosilikat-Füllstoffe haben eine stark aufgespaltene Flockenstruktur, d. h. sie sind sehr fein bis in die Größenordnung von einigen  $\mu m$  zerkleinert. Die sehr fein zerkleinerten Muscovit-Glimmer sind gegenüber den naßgemahlenden Muscovit-Glimmern aufgrund der geringeren Teilchengröße der ersteren bevorzugt. Die laminare Struktur des sehr fein zerkleinerten Glimmers erzeugt eine sehr viel kleinere Porenstruktur in der gehärteten Matrix, die zu einer verbesserten Beständigkeit gegenüber bleibender Verformung, verringertem Durchdringen von Gasen und Flüssigkeiten und zu einer geringeren Schrumpfung des gehärteten Endproduktes führt.

Die Komponente (D) in den Zusammensetzungen dieser Erfindung ist ein vorbehandelter oder unbehandelter verstärkender Siliciumdioxid-Füllstoff.

Der verstärkende Siliciumdioxid-Füllstoff (D) umfaßt feines pulverförmiges Siliciumdioxid, das konventionell z. B. als pyrogenes Siliciumdioxid, gefälltes Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aerogel und ähnliches bekannt ist. Das am meisten bevorzugte verstärkende Siliciumdioxid zum Einsatz in der vorliegenden Erfindung ist pyrogenes Siliciumdioxid.

Der Begriff "vorbehandelt", wie er hier benutzt wird, bezieht sich auf Siliciumdioxid-Füllstoffe, die vor dem in Berührung bringen des Siliciumdioxid-Füllstoffes mit den Komponenten (A), (B), (C) und, falls vorhanden, (E), mit einem Behandlungsmittel behandelt worden sind. Das Behandlungsmittel reagiert mit den Silanol-Endgruppen auf der Oberfläche der Siliciumdioxid-Füllstoffe. Alternativ kann der Siliciumdioxid-Füllstoff unbehandelt (roh) sein, wenn er in Berührung mit den anderen Komponenten gebracht wird, die die Zusammensetzungen dieser Erfindung bilden. Der Siliciumdioxid-Füllstoff wird vor der Zugabe des Härtungskatalysators zu den die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bildenden Komponenten behandelt. Die Behandlung ist aufgrund der Tatsache erforderlich, daß ohne die Behandlung die Silanolgruppen ein Strukturieren einer ungehärteten Zusammensetzung beim Stehen verursachen. Ist das Material mit Katalysator versehen, dann können Versuche, die Mischung aufzufrischen, zu einem vorzeitigen Härten führen und die Mischung unbrauchbar machen.

Der Siliciumdioxid-Füllstoff kann vor dem in Berührung bringen der anderen Komponenten, die die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bilden, behandelt werden. Es wird Bezug genommen, auf die US-PS 4,529,522, die durch die Bezugnahme aufgenommen wird. Bei dem in dieser PS offenbarten Verfahren werden Siliciumdioxid-Füllstoffe bei Temperaturen allgemein im Bereich von etwa 240 bis etwa 310°C der Dampfphase des direkten Hydrolysates von Diorganosilan ausgesetzt. Das direkte Hydrolysat sind Verbindungen, die cyclische und lineare Diorganopolysiloxane umfassen.

Vorzugsweise wird der Füllstoff in situ gemäß dem Verfahren, das in der US-PS 4,724,167 gelehrt ist, behandelt, die durch die Bezugnahme hier aufgenommen wird. Gemäß dieser letztgenannten US-PS wird verstärkender Siliciumdioxid-Füllstoff bei einer Temperatur von höchstens 210°C mit einem flüssigen kondensierbaren Polydiorganosiloxan mit funktionellen Hydroxy- oder Alkoxygruppen für eine Zeitdauer in Berührung gebracht, die zur Erzielung der erwünschten Behandlung genügt.

Der Siliciumdioxid-Füllstoff (D) hat eine Oberfläche von etwa 130 bis 325, vorzugsweise von etwa 130 bis 225 und am bevorzugtesten von etwa 130 bis 200  $m^2/g$ . Die Oberfläche des Füllstoffes ist wichtig, weil bei einer zu großen Oberfläche eine Zunahme der Härte des gehärteten Endproduktes resultiert. Die Zunahme der Härte wird von einer Zunahme im Modul und einer Abnahme in der Dehnung begleitet. Ist die Oberfläche dagegen zu klein, dann ergibt sich eine Abnahme in der Härte des gehärteten Endproduktes, eine Abnahme im Modul, eine Zunahme in der Dehnung und eine Zunahme in den Reiß Eigenschaften.

Die Komponente (E) ist ein kondensierbares flüssiges Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel



worin  $R^4$  ein einwertiger substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist und  $y$  einen Wert im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 hat. Vorzugsweise sind die durch die vorgenannte Formel für (E) repräsentierten kondensierbaren Polydiorganosiloxane alle Hydroxyendgruppen aufweisende Polydiorganosiloxane. Es ist auch bevorzugt, daß  $R^4$  im allgemeinen zu 50% oder mehr Methyl ist, wobei der Rest der Kohlenwasserstoffgruppen für  $R^4$  Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl und ähnliche; Alkenyl, wie Vinyl oder Allyl oder ähnliche; Aryl, wie Phenyl und ähnliche; Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und ähnliche; halogeniertes Alkyl, wie 3-Chlorpropyl, 4-Chlorbutyl, 3,3-Difluorallyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und ähnliche; halogeniertes Aryl, wie 3-Fluorphenyl und ähnliche, sowie halogeniertes Cycloalkyl ist. Ist  $R^4$  halogeniert, dann ist das bevorzugte  $R^4$   $-CH_2CH_2R^5$ , worin  $R^5$  Perfluoralkyl ist, wie Perfluormethyl und Perfluorhexyl und ähnliche.

Die eingesetzte Menge von (E) hängt davon ab, ob es in situ als ein Behandlungsmittel für den Siliciumdioxid-

Füllstoff eingesetzt wird. Ist das Siliciumdioxid bereits behandelt, dann muß (E) nicht vorhanden sein. Ist (E) in die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als Weichmacher oder Antistrukturierungsmittel eingeschlossen, dann wird (E) in einer Menge zu etwa 4 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile von (A) und (B) vorhanden sein. Ist der Siliciumdioxid-Füllstoff unbehandelt, dann wird (E) in einer Menge benutzt, die genügt, um den Siliciumdioxid-Füllstoff zu behandeln, was allgemein im Bereich von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-Teilen des Siliciumdioxids liegt.

Das Härten der Kautschuk-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann durch Einsatz chemischer Vulkanisationsmittel oder durch hochenergiereiche Strahlung erfolgen. Häufiger werden chemische Vulkanisationsmittel zum Härten benutzt, und es kann irgendeines der konventionellen Härtungsmittel benutzt werden. Die bevorzugten Härtungsmittel sind organische Peroxide, die üblicherweise zum Härten von Siliconelastomeren benutzt werden. Teil (2) der hitzhärtbaren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist ein organisches Peroxid als Härtungskatalysator.

Die geeignetsten Peroxidkatalysatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel AOOH, AOOA oder AOOA', worin A und A' beide ein organischer Rest sind, insbesondere solche Verbindungen, worin einer der Sauerstoffe der Peroxidgruppierung an ein tertiäres Kohlenstoffatom in dem organischen oder Kohlenwasserstoffrest gebunden ist. Bevorzugte Peroxid-Katalysatoren schließen beispielsweise t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Decalinhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Dicumylperoxid,  $\alpha,\alpha$ -Bis(t-butylperoxy)diisopropylbenzol, t-Butyl-cumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexin-3 und 2,5-Dimethyl-di(t-butylperoxy)hexan ein, ohne auf diese beschränkt zu sein. Bevorzugtere Beispiele sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $\alpha,\alpha$ -Bis(t-butylperoxy)diisopropylbenzol, t-Butyl-cumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexin-3 und 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan. Der bevorzugteste dieser Peroxid-Härtungskatalysatoren ist 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, der kommerziell als eine 45 Gew.-%ige Mischung mit einem inerten Füllstoff unter der Handelsbezeichnung VAROX® von der R.T. Vanderbilt Co., Inc. und LUPERCO® 101XL von der Lucidol Division der Pennwalt Corp. erhältlich ist.

Ist der bei der Herstellung der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung benutzte Härtungskatalysator ein Peroxidkatalysator, dann wird der Härtungskatalysator typischerweise in einer genügend kleinen Menge eingesetzt, die als katalytisch anzusehen ist, und im Bereich von etwa 1,0 bis etwa 2,0, vorzugsweise von etwa 1,0 bis etwa 1,5 und am bevorzugtesten von 1,0 bis etwa 1,3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile (A) und (B) der hitzhärtbaren Zusammensetzung liegt.

#### Beispiele

Die folgenden nicht einschränkenden Beispiele sind veranschaulichend für die Erfindung.

#### Beispiel

Härtbare Fluorsilicon-Zusammensetzungen wurden zubereitet durch Vermengen unter Einsatz eines Kneters bei einer Scherrate von 25 bis 30 U/min von 392,0 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Fluorsilicons (A) hohen Molekulargewichtes mit einem Vinylgehalt von 70 bis 80 ppm und einer Williams Plastizität von 200 mit 8,0 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Fluorsilicon-Methylvinylsiloxo-Copolymers (B) mit einem Vinylgehalt an der Kette von 1,4 Gew.-% und einer Williams Plastizität von etwa 180, 4,0 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxan-Verarbeitungshilfsmittels (C), 2,0 g eines Trimethylsilylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxo-Methylvinylsiloxo-Copolymers (D) mit einem Vinylgehalt an der Kette von 4,2 Gew.-%, 0,4 g von 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan (E) und 23,6 g einer Disilanolendgruppen aufweisenden telomeren Fluorsilicon-Flüssigkeit (F), enthaltend 6,25 Gew.-% OH, wurden hinzugegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur unter Stickstoffspülung vermischt. 92 g eines pyrogenen Siliciumdioxids (G) mit einer Oberfläche von etwa 200 m<sup>2</sup>/g wurden stufenweise hinzugegeben, bis es in die Masse eingearbeitet war. Die Stickstoff-Spülgeschwindigkeit wurde um einen Faktor von drei erhöht und die Temperatur der Mischung von der Scherwärme durch Erhitzen auf 170 bis 180°C erhöht und drei Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde die Mischung auf unter 80°C abgekühlt, und es wurden 4,0 g eines standardgemäßen Cerhydroxid-Stabilisators (H) hinzugegeben und vollständig dispergiert. Das Material wurde aus dem Knetter herausgenommen und ergab 524,5 g einer hitzhärtbaren Kautschuk-Grundzusammensetzung. Diese Grundzusammensetzung wurde dann mit verschiedenen Füllstoffen gemäß den Lehren der Erfindung und für Vergleichszwecke vermischt. Die Zusammensetzungen und die Ergebnisse der anwendbaren Tests sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle I

Zusammensetzung	I	II	II	IV	
Komponente, g					5
A	392	392	392	392	
B	8	8	8	8	
B	4	4	4	4	10
D	2	2	2	2	
E	0,4	0,4	0,4	0,4	
F	23,6	23,6	23,6	23,6	15
G	92	92	92	92	
H	4	4	4	4	
fein zerteilter Glimmer mit Acrylat oberflächen- behandelter fein zerteilter Glimmer	32	-	-	-	20
mit Vinyl oberflächenbehandelter fein zerteilter Glimmer	-	32	-	-	25
Shore A	34	35	36	30	
100% Modul	115	139	159	124	30
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (psi)	9,55 (1385)	8,71 (1263)	9,01 (1306)	8,30 (1203)	
Dehnung %	591	529	511	512	35
Reißfestigkeit B, N/mm (ppi)	26,0 (146)	22,8 (128)	22,4 (126)	17,6 (99)	40
spezifisches Gewicht, g/cm <sup>3</sup>	1,455	1,462	1,466	1,441	
Lösungsmittelquellung					
Bezugsbenzin C A Gew.-%	12,5	12,4	12,3	13,0	45
70 h/TR A Vol.-%	23,2	23,0	22,9	24,2	
bleibende Verformung					
22 h/177°C (350°F)	14,7	14,7	13,1	13,1	50
22 h/204°C (400°F)	26,0	25,6	24,4	23,9	
Die Zusammensetzungen II und III sind Beispiele der Erfindung.					55

## Beispiel 2

Härtbare Zusammensetzungen wurden in einer Weise ähnlich dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt. 2.784 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Fluorsiliconpolymers (A) hohen Molekulargewichtes ohne Vinyl an der Kette mit einer Williams-Plastizität von etwa 200 wurden mit 116 g des Vinylendgruppen aufweisenden Fluorsilicon-Methylvinyl-oxo-Polymers (B) mit einem Vinylgehalt von 1,42 Gew.-% vermischt und 43,5 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Fluorsilicon-Methylvinyl-Copolymers (D) mit einem Vinylgehalt an der Kette von 3,75 Gew.-%, 29 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxan-Verarbeitungshilfsmittels (C), 4,4 g von 1,3-Divinyltetramethyldisilazan (E) und 226,2 g Disilanolendgruppen aufweisende telomere Fluorsiliconflüssigkeit wurden hinzugegeben und vermischt, bis sie im Kautschuk dispergiert waren. 667,0 g pyrogenen Siliciumdioxids (G) wurden portionsweise hinzugegeben, bis sie gründlich in die Masse eingearbeitet waren, gefolgt von der Zugabe von 580,0 g von oberflächenbehandeltem Glimmer gemäß der Erfindung. Es wurde in

diesem Beispiel der gleiche thermische Zyklus ausgeführt wie in Beispiel 1. Nach dem Abkühlen gab man 29,0 g des standardgemäßen Cerhydroxid-Stabilisators (H), 87,0 g des standardgemäßen roten Eisenoxid-Stabilisators (I) und 20,3 g des standardgemäßen Magnesiumoxid-Stabilisators (J) hinzu und dispergierte sie gründlich. Die Masse wurde aus dem Knetter herausgenommen und ergab 4.357 g. Die resultierende Zusammensetzung wurde zum Herstellen der in Tabelle 2 aufgeführten Zusammensetzungen benutzt und ausgewertet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 2

Zusammensetzung	V	VI	
Komponente, g			5
A	96,0	96,0	
B	4,0	4,0	
C	1,0	1,0	10
D	1,5	1,5	
E	0,15	0,15	
F	7,8	7,8	15
G	23,0	23,0	
H	1,0	1,0	
I	3,0	3,0	20
J	0,7	0,7	
mit Acrylat oberflächen- behandelter fein zerteilter Glimmer	-	20,0	25
mit Vinyl oberflächen- behandelter fein zerteilter Glimmer	20,0	-	
Shore A	50	52	30
% Modul	370	382	
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (psi)	7,31 (1060)	7,24 (1049)	
Dehnung %	391	392	35
Reißfestigkeit B, N/mm (ppi)	20,1 (113)	19,4 (109)	
spezifisches Gewicht g/cm <sup>3</sup>	1,530	1,528	
Lösungsmittelquellung			40
M-25 Treibstoff 70 h bei 60°C			
Δ Vol.-%	41,4	41,3	
Bleibende Verformung,			45
Verfahren B			
22 h/140°C (300°F)	6,6	12,3	
22 h/177°C (350°F)	11,4	18,0	50
22 h/204°C (400°F)	18,7	29,3	
Härtungsparameter			
anfängliche Viskosität, Nm	0,16	0,11	55
(in.lbs.)	(1,42)	(0,96)	
Viskosität min., Nm	0,06	0,06	
(in.lbs.)	(0,56)	(0,56)	60
Härtungsrate, Nm/min	0,68	0,64	
(in.lbs.)/min.	(5,90)	(5,60)	
Tg 0, min.	3,55	3,45	65
Härtungszustand, Nm	1,07	1,01	
(in.lbs.)	(9,28)	(8,83)	

Beide Zusammensetzungen in Tabelle 2 sind Beispiele der Erfindung. Im Kontext der beispielhaften Formulierungen ist der mit Vinyl oberflächenbehandelte Glimmer bevorzugter.

## Beispiel 3

Unter Anwendung des Verfahrens der Beispiele 1 und 2 wurde eine härtbare Fluorsilicon-Zusammensetzung hergestellt, doch unterschieden sich die eingesetzten Polymeren von denen der beiden vorherigen Beispiele. 388 g eines Vinylendgruppen aufweisenden Fluorsilicon-Polymers hohen Molekulargewichtes mit einem Vinylgehalt von 140 bis 180 ppm, aber keinem Vinyl an der Kette und einer Williams-Plastizität von etwa 200, 1.200 g eines Vinylendgruppen aufweisenden (140–180 ppm Vinyl am Kettenende) Fluorsilicon-Polymethylvinylsiloxo-Copolymers mit 1,42 Gew.-% Vinyl an der Kette und 40 g eines Vinylendgruppen aufweisenden (140–180 ppm Vinyl am Kettenende) Fluorsilicon-Polymethylvinylsiloxo-Copolymers hohen Molekulargewichtes mit einem Vinylgehalt an der Kette von 3,74 Gew.-% wurden in einem Knetter vermischt. 4,0 g einer Vinylendgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxan-Flüssigkeit als Verarbeitungshilfsmittel, 1,2 g von 1,3-Divinyltetramethyldisilazan und 48 g einer Dilanolendgruppen aufweisenden telomeren Fluorsilicon-Flüssigkeit mit etwa 6,2 Gew.-% funktionellen Hydroxylgruppen wurden hinzugegeben und in die Kautschukmischung eingeknetet. 220 g pyrogenes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von etwa 225 m<sup>2</sup>/g wurden portionsweise hinzugegeben, und nach dem vollständigen Einarbeiten wurden 64 g entweder eines fein zerteilten Glimmers oder eines mit Vinyl oberflächenbehandelten Glimmers hinzugegeben und in die Masse eingearbeitet. Die thermische Verarbeitung war die gleiche wie in den Beispielen 1 und 2. Danach wurden standardgemäßer Cerhydroxid-Stabilisator und ein kommerzieller Zusatz Sartomer, 350<sup>®</sup>, zu jeder Zusammensetzung hinzugegeben. Die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Zusammensetzung	VII	VIII
Glimmer - Komponente		
fein zerteilter Glimmer	vorhanden	nicht vorhanden
mit Vinyl oberflächenbehandelter Glimmer	nicht vorhanden	vorhanden
Shore	74,0	76,0
100 % Modul	624	695
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup>	7,50	6,93
(psi)	(1096)	(1005)
Dehnung %	236	212
Reißfestigkeit B, N/mm (ppi)	20,5 (115)	20,5 (115)
spezifisches Gewicht, g/cm <sup>3</sup>	1,540	1,540

## Beispiel 4

Wie in den vorherigen Beispielen wurde eine hitzhärtbare Grundkautschuk-Zusammensetzung aus Füllstoffen und behandelten Füllstoffen hergestellt. Die Grundzusammensetzung, die für die Zwecke dieses Beispiels benutzt wurde, bestand aus 70 Gew.-Teilen eines Vinylendgruppen aufweisenden Organopolysiloxans, das im wesentlichen kein Vinyl an der Kette und eine Viskosität von etwa 3.000.000 bis etwa 100.000.000 mPa·s (Centipoise) bei 25°C aufwies, 20 Gew.-Teilen eines Vinyl an der Kette aufweisenden Organopolysiloxans, das frei war von Vinylendgruppen und einen Vinylendgehalt von etwa  $5 \times 10^{-3}$  bis etwa 5 Gew.-% aufwies, mit einer Viskosität von etwa 3.000.000 bis etwa 100.000.000 mPa·s bei 25°C, 10 Gew.-Teilen einer MDD'Q-Siliconharz/Öl-Mischung, worin im Harz M Trimethylsilyl oder ein anderes triorganofunktionelles Silan ist, D Dimethyl und D' Methylvinyl ist und das Harz etwa 2,2 Gew.-% Vinylgruppen enthält, das Öl ein M<sup>VI</sup>DM<sup>VI</sup>-Siliconöl mit im wesentlichen keinen Vinyl an der Kette, einer Viskosität von etwa 70.000 bis etwa 100.000 mPa·s bei 25°C und einem Vinylgehalt von etwa 0,06 Gew.-% war, wobei die Mischung aus Öl und Harz etwa 3 Teile Öl auf 2 Teile Harz auf einer Gewicht-zu-Gewicht-Basis aufwies, 3,0 Gew.-Teilen einer Silanolendgruppen aufweisenden Dimethylflüssigkeit mit einem Polymerisationsgrad von 8, 1,4 Gew.-Teilen einer Hydridendgruppen aufweisenden Flüssigkeit mit einem Hydridgehalt von 0,8 Gew.-%, 0,12 Gew.-Teilen von Divinyltetramethyldisiloxan, 44 Gew.-Teilen eines mit Octamethyltetradisiloxan behandelten pyrogenen Siliciumdioxid, 3 Gew.-Teilen Zinkoxid, 1,4 Gew.-Teilen eines mit standardgemäßem Eisenoctoat behandelten Titandioxid-Stabilisators in einem verstärkten Kautschuk und 1,5 Gew.-Teilen eines standardgemäßen Magnesiumoxid-Stabilisators. Zu 100 Teilen der hitzhärtbaren Grundkautschuk-Zusammensetzung, die gerade beschrieben wurde, wurden 10 Teile der verschiedenen Mineralfüllstoffe oder Streckmittel, wie in Tabelle 4 angegeben, hinzugegeben und ausgewertet.

Tabelle 4

Zusammensetzungs- variable	IX	X	XI	XII	XIII	
Teile auf 100 der hitze-härtbaren Grundkautschuk- Zusammensetzung: fein zerteilter Glimmer	-	10	-	-	-	5
mit Vinyl oberflä- chen-behandelter Glimmer	-	-	10	-	-	10
mit Vinyl oberflä- chen-behandelter Glimmer	-	-	-	10	-	15
geringe Teilchengröße mit Vinyl oberflä- chen-behandelter Ton	-	-	-	-	10	20
anfänglich:						
Shore	58	63	63	63	63	25
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (psi)	8,27 (1199)	7,69 (1114)	7,60 (1102)	8,00 (1159)	8,46 (1226)	
Dehnung %	573	549	465	520	486	30
Reißfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (ppi)	42 (236)	47,5 (267)	20,8 (117)	30,4 (171)	43,6 (245)	
100 % Modul, N/mm <sup>2</sup> (psi)	1,88 (273)	2,29 (332)	3,05 (442)	2,86 (415)	2,50 (362)	35
70 h bei 204°C (400°F) hitzegealtert:						
Shore	61	66	65	65	66	40
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (psi)	7,33 (1062)	6,18 (896)	6,66 (965)	6,60 (956)	6,35 (921)	
Dehnung %	472	359	348	369	288	45
100 % Modul, N/mm <sup>2</sup> (psi)	2,05 (297)	2,77 (401)	3,27 (474)	2,95 (428)	2,82 (409)	
%-Änderung bei der Hitzealterung:						50
Zugfestigkeit	-11,4	-19,6	-12,4	-17,5	-24,9	
Dehnung	-17,6	-34,6	-25,2	-29,0	-40,7	
bleibende Verformung %						55
70 h bei 149°C (300°F) in 5W30 Öl (GM FF)*	21,6	13,0	13,3	10,4	16,7	
22 h bei 177°C (350°F)**	21,8	24,6	20,4	21,7	29,3	60
165 h bei 177°C (350°F)**	50,8	55,2	55,4	48,7	69,6	65

\* GM FF Werksfüllung der General Motors Corporation

\*\* bleibende Verformung bestimmt in Luft

## Beispiel 5

Wie in den vorherigen Beispielen wurde eine hitzehärtbare Grundkautschuk-Zusammensetzung aus Füllstoffen und behandelten Füllstoffen zubereitet. Die Grundzusammensetzung, die für die Zwecke dieses Beispiels benutzt wurde, bestand aus 65 Teilen eines Vinylendgruppen aufweisenden Organopolysiloxans oder einer Mischung davon, die im wesentlichen kein Vinyl an der Kette aufwies und eine Viskosität von etwa 3.000.000 bis etwa 100.000.000 mPa·s (Centipoise) bei 25°C aufwies, 20 Gew.-Teilen eines Organopolysiloxans, das im wesentlichen frei von Vinyl war und eine Viskosität von etwa 3.000.000 bis etwa 100.000.000 mPa·s bei 25°C aufwies, 15 Gew.-Teilen eines Organopolysiloxans mit Vinyl an der Kette, aber ohne Vinylendgruppen und mit einem Vinylgehalt von etwa  $5 \times 10^{-3}$  bis etwa 5 Gew.-% sowie einer Viskosität von etwa 3.000.000 bis 100.000.000 mPa·s bei 25°C, 3 Gew.-Teilen einer Silanolendgruppen aufweisenden Dimethyl-Flüssigkeit mit einem Polymerisationsgrad von 8 als Verarbeitungshilfsmittel, 1,2 Gew.-Teilen einer Hydridendgruppen aufweisenden Flüssigkeit als Vernetzungsmittel mit einem Hydridgehalt von etwa 0,8 Gew.-%, 0,06 Gew.-Teilen von Divinyltetramethyldisilazan, 2,6 Gew.-Teilen eines standardgemäßen Magnesiumoxid-Stabilisators, 1,3 Gew.-Teilen eines mit standardgemäßen Einsenooctat behandelten Titandioxid-Stabilisators in einem verstärkten Kautschuk, 36 Gew.-Teilen eines pyrogenen Siliciumdioxids, 0,57 Gew.-Teilen einer Mischung, enthaltend 33 Gew.-% 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 33 Gew.-% Calciumcarbonat und 33 Gew.-% eines Dimethylsiloxanöls mit einer Viskosität von etwa 30.000 Centistokes und 0,72 Gew.-Teilen einer Silanol- oder Methoxyendgruppen aufweisenden Siloxan-Flüssigkeit geringen Molekulargewichtes mit einer Viskosität von 3 bis 500 mPa·s bei 25°C; 20 Gew.-Teile, umfassend verschiedene Mineral-Füllstoffe oder Streckmittel wurden, wie in Tabelle 5 angegeben, hinzugegeben und ausgewertet.

Tabelle 5

Zusammensetzungs- variable	IX	X	XI	XII	XIII	
Teile auf 100 der hitze-härtbaren Grundkautschuk- Zusammensetzung:						5
oberflächenbehandel- ter Glimmer sm-v	10	-	-	-	-	10
fein zerteilter Glimmer	10	10	-	-	20	
oberflächenbehandel- ter Glimmer sm-p	-	10	10	-	-	15
oberflächenbehandel- ter Glimmer geringer Teilchengröße	-	-	10	10	-	20
Eigenschaftsvaria- tionen:						
anfänglich:						
Shore	56	58	54	56	54	25
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup>	6,79	6,9	8,25	7,28	7,66	
(psi)	(984)	(1000)	(1196)	(1055)	(1111)	
Dehnung %	640	627	724	697	770	30
Reißfestigkeit, N/mm	26,2	25,1	25,9	25,6	36,5	
(ppi)	(147)	(141)	(146)	(144)	(205)	
100 % Modul, N/mm <sup>2</sup>	2,20	2,67	2,30	2,22	1,68	35
(psi)	(320)	(387)	(333)	(322)	(244)	
70 h bei 204°C (400°F) hitzegealtert:						
Shore	57	60	56	57	57	40
Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup>	6,12	5,50	6,42	5,86	5,58	
(psi)	(887)	(789)	(931)	(850)	(809)	45
Dehnung %	553	408	559	542	585	
%-Änderung bei der Hitzealterung:						
Zugfestigkeit	-9,9	-20,2	-22,2	-19,4	-27,2	50
Dehnung	-13,6	-34,9	-22,8	-22,2	-24,0	
bleibende Verformung %						
22 h bei 177°C (350°F)	27,7	30,9	24,2	26,2	33,6	55

Die in den Beispielen eingesetzten Stabilisatoren waren Laboratoriums-Äquivalente kommerziell benutzter Stabilisierungsmittel:

Cerhydroxid-Stabilisator — fein zerteiltes Cerhydroxid-Pulver der Art, daß 99% durch ein Sieb mit 250 Maschen hindurchgehen, dispergiert in einer M-Endgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxan (PDMS)-Flüssigkeit mit einer Viskosität von 30.000 mPa·s. Das Gewichtsverhältnis des Cer(IV)hydroxids zu PDMS-Flüssigkeit betrug 3 : 1. Magnesiumhydroxid-Stabilisator-Siloxankautschuk, der 0,2 Gew.-% Vinyl an der Kette aufwies. Das Gew.-Verhältnis betrug 1 : 3 Magnesiumoxid zu PDMS-Kautschuk. Mit Eisenoctoat behandeltes Titandioxid — 52 Gew.-Teile eines Silikonkautschukes, 10 Gew.-Teile von mit Methylcyclotetrasiloxan behandeltem pyrogenem Siliciumdioxid, 5 Gew.-Teile eines 6%igen Eisenoctoats und 33 Gew.-Teile pyrogenen Titandioxids. Das Material wurde unter Scherbedingungen in einem Knetter geknetet, um eine Dispersion der Komponenten

im Kautschuk zu erzielen.

# Patentansprüche

1. Hitzehärtbare Siliconkautschuk-Zusammensetzung, umfassend ein Polymersystem und einen oberflächenbehandelten Kaliumaluminosilikat-Füllstoff, wobei die hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung umfaßt:
  - (A) ein Alkenyl- und Silanol-Endgruppen aufweisendes Polydiorganosiloxan-Copolymer, umfassend Einheiten der Formel  $RR^1SiO$  und  $R^2SiO$ , worin R ein Alkyl- oder Fluoralkylrest ist und  $R^1$  und  $R^2$  jeweils einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, worin R,  $R^1$  und  $R^2$  jeweils entweder ein Alkyl- oder ein Fluoralkylrest sind, der 3 oder mehr, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und, wenn die Reste R,  $R^1$  und  $R^2$  Fluoralkyl sind, diese ein oder mehr Fluoratome enthalten, wobei, wenn die Reste Fluoralkyl sind,  $R-CH_2CH_2R^3$  ist, worin  $R^3$  eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und das Copolymer eine Viskosität von etwa 1.000.000 bis etwa 300.000.000 mPa·s (Centipoise) bei 25°C hat;
  - (B) ein Alkenyl- und Silanol-Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan-Copolymer, umfassend Einheiten der Formeln  $RR^1SiO$  und  $R^2SiO$ , worin R,  $R^1$  und  $R^2$  die obengenannte Bedeutung haben und das Copolymer eine Viskosität von etwa 1.000.000 bis etwa 300.000.000 mPa·s (Centipoise) bei 25°C aufweist;
  - (C) einen Kaliumaluminosilikat-Füllstoff in einer Menge bis zu etwa 40 Teilen auf 100 der Summe der Komponenten (A) und (B), worin der Kaliumaluminosilikat-Füllstoff chemisch durch Umsetzung mit einem organofunktionellen Silan modifiziert worden ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus substituierten Propyltrimethylsiloxanen, wobei die Substitution an der Propylgruppe endständig ist und der Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Vinyltris(2-methoxyethoxysilan), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan;
  - (D) einen Siliciumdioxid-Füllstoff in einer Menge bis zu 50 Teilen, bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pyrogenem Siliciumdioxid, gefälltem Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aerogel;
  - (E) eine kondensierbares flüssiges Polydiorganosiloxan der allgemeinen Formel
 
$$HO(R^4SiO)_yH$$
 in einer Menge bis zu etwa 4 auf 100 der Summe der Komponenten (A) und (B), worin  $R^4$  des kondensierbaren flüssigen Polydiorganosiloxans ein einwertiger substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist und y einen Wert von etwa 1 bis etwa 20 hat, und
  - (F) ein organisches Peroxid-Härtungsmittel.
2. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (C) in einer Menge zwischen 10 und 40 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten (A) und (B) vorhanden ist.
3. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (C) in einer Menge zwischen 5 und 20 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten (A) und (B) vorhanden ist.
4. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (C) in einer Menge zwischen 7 und 15 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten (A) und (B) vorhanden ist.
5. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Menge der Komponente (A) im Bereich von etwa 93 bis etwa 98 Gew.-Teile und die Menge der Komponente (B) derart bestimmt ist, daß die Summe des Gewichtes der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile beträgt.
6. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Menge der Komponente (A) im Bereich von etwa 94 bis etwa 97 Gew.-Teilen liegt und die Menge der Komponente (B) derart bestimmt ist, daß die Summe des Gewichtes der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile beträgt.
7. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Menge der Komponente (A) im Bereich von etwa 95 bis 96 Gew.-Teile liegt und die Menge der Komponente (B) derart bestimmt ist, daß die Summe des Gewichtes der Komponenten (A) und (B) 100 Gew.-Teile beträgt.
8. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Kaliumaluminosilikat-Füllstoff, Komponente (C), mit einem organofunktionellen Silan behandelt worden ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten Propyltrimethylsiloxanen, wobei die Substitution an der Propylgruppe endständig ist und der Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Vinyl-tris(2-methoxyethoxysilan), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, wobei die Menge für die Behandlung im Bereich von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 3,00 Gew.-% liegt.
9. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (C) eine Oberfläche im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 m<sup>2</sup>/g hat.
10. Hitzehärtbare Kautschuk-Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin Komponente (C) einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 1,0 bis etwa 20,0 µm und eine mittlere Teilchendicke im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 1,0 µm hat.
11. Verfahren zum Herstellen einer hitzehärtbaren Kautschuk-Zusammensetzung, umfassend die Stufen:
  - (a) Behandeln eines Kaliumaluminosilikat-Füllstoffes mit einem organofunktionellen Silan, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten Propyltrimethylsiloxanen, worin die Substitution an der

Propylgruppe endständig ist und der Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Vinyltris(2-methoxyethoxysilan), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan und Mischen des behandelten Füllstoffes mit

(b) einer hitzehärtbaren Siliconkautschuk-Zusammensetzung, umfassend ein Polymersystem, umfassend:

(A) ein Alkenyl- und Silanol-Endgruppen aufweisendes Polydiorganosiloxan-Copolymer, umfassend Einheiten der Formel  $RR^1SiO$  und  $R^2_2SiO$ , worin R ein Alkyl- oder Fluoralkylrest ist und  $R^1$  und  $R^2$  jeweils einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, worin R,  $R^1$  und  $R^2$  jeweils entweder ein Alkyl- oder ein Fluoralkylrest sind, der 3 oder mehr, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und, wenn die Reste R,  $R^1$  und  $R^2$  Fluoralkyl sind, diese ein oder mehr Fluoratome enthalten, wobei, wenn die Reste Fluoralkyl sind,  $R-CH_2CH_2R^3$  ist, worin  $R^3$  eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und das Copolymer eine Viskosität von etwa 1.000.000 bis etwa 300.000.000 mPa·s (Centipoise) bei 25°C hat;

(B) ein Alkenyl- und Silanol-Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan-Copolymer, umfassend Einheiten der Formeln  $RR^1SiO$  und  $R^2_2SiO$ , worin R,  $R^1$  und  $R^2$  die obengenannte Bedeutung haben und das Copolymer eine Viskosität von etwa 1.000.000 bis etwa 300.000.000 mPa·s (Centipoise) bei 25°C aufweist; und

(c) Hinzugeben des behandelten Kaliumaluminosilikat-Füllstoffes (C) in einer Menge von bis zu 40 Teilen auf 100 der Summe der Komponenten (A) und (B) wobei der Kaliumaluminosilikat-Füllstoff durch Umsetzung mit einem organofunktionellen Silan chemisch modifiziert worden ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten Propyltrimethylsiloxanen, worin die Substitution an der Propylgruppe endständig ist und der Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Vinyltris(2-methoxyethoxysilan), 3-Methacrylpropyltrimethoxysilan und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan und

(d) Hinzugeben eines Siliciumdioxid-Füllstoffes (D) in einer Menge bis zu etwa 50 Teilen, bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus pyrogenem Siliciumdioxid, gefälltem Siliciumdioxid und Siliciumdioxid-Aerogel und

(e) Hinzugeben eines kondensierbaren flüssigen Polydiorganosiloxans (E) der allgemeinen Formel:



in einer Menge bis zu etwa 4 auf 100, bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), worin  $R^4$  des kondensierbaren flüssigen Diorganopolysiloxans ein einwertiger substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist und y einen Wert im Bereich von etwa 1 bis etwa 20 hat und

(f) Hinzugeben eines organischen Peroxid-Härtungsmittels (F) in einer Menge von 0,01 bis zu etwa 5 Teilen auf 100, bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B).